

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-096184

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

B01J 39/08  
B01J 39/16  
C08F220/18  
C08F220/28  
// G01N 30/48

(21)Application number : 03-255389

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 02.10.1991

(72)Inventor : TOKUDA TOSHIO  
ISHIGURO SUSUMU  
NAGASAWA MITSUO

## (54) WEAKLY ACIDIC CATION EXCHANGE MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent omission of weakly acidic ion exchange material from a porous carrier by coating the surface of the porous carrier with a weakly acidic cation exchange compsn., comprising a copolymer crosslinked material of vinyl compd. with unsatd. carboxylic acid and/or unsatd. carboxylic acid diene monomer copolymers.

CONSTITUTION: Copolymers of unsatd. carboxylic acid (e.g. maleic acid anhydride) and/or unsatd. carboxylic acid diene monomers are dissolved with a vinyl compd. having hydrophobic groups selected from alkyl groups, aryl groups, and aralkyl groups of 23 carbon number in a solvent such as methanol with a polymn. initiator (e.g. benzoyl peroxide). A porous carrier such as silica gel or the like is added to this liquid, which is then concentrated for the reaction to coat the surface of the porous carrier with the copolymer crosslinked material at high density. Thereby, omission of the weakly acidic ion exchange material from the porous carrier can be prevented. Also, the rate of elution of bivalent cations can be increased, which enables simultaneous analysis of ultramminute amt. of univalent and bivalent cations.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The weak acidic cation exchanger characterized by having covered the weak acidic cation-exchange constituent which changes from the copolymerization bridge formation object of unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid diene monomer copolymer, and a vinyl compound to the front face of porous support.

[Claim 2] The weak acidic cation exchanger according to claim 1 characterized by having the hydrophobic group chosen from the group which a vinyl compound becomes from a with a carbon numbers of three or more alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the weak acidic cation exchanger used for the liquid chromatography which a separation column is filled up and can measure a univalent and divalent cation to coincidence about a weak acidic cation exchanger.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the liquid chromatography which measures a univalent and divalent cation introduces a sulfone radical into polymer gel, or the strong acid nature cation exchanger which carried out the chemical bond of the propyl sulfone radical to silica gel has been used widely. However, since eluate conditions completely differed, it was impossible to have measured a univalent and divalent cation to coincidence in the strong acid nature ion exchanger of these. In addition, this is clear from compendiums, such as a high speed liquid chromatography handbook which Japan Society for Analytical Chemistry edited.

[0003] After forming the coat of the polybutadiene maleic acid (mole ratio 1 to 1) containing 4% of JIKYU mill peroxide in the particle size of 5 micrometers, 10nm of pore size, and the silica gel front face of surface area of 380m<sup>2</sup>/g in recent years as a weak acidic cation exchanger which solved this problem, the weak acidic cation exchanger which heated for 4 hours and was manufactured at 180 degrees C was announced (Chromatographia, Vol.23, No.7, P465 -472 reference). Although the univalent and divalent cation was measured to coincidence with the liquid chromatography using this weak acidic cation exchanger by making into an eluate the organic acid which is weak acid As a device which furthermore improves this approach, it is the retention volume ratio (k' shows hereafter.) of a divalent cation by adding a pyridine -2 and 6-dicarboxylic acid, and making complex salt with a divalent cation form into an eluate, in case liquid chromatography is performed using the same cation exchanger. The approach of decreasing alternatively and shortening the measuring time was announced (Am.Lab.(Fairfield Conn.) Vol.21, No.5, P92 -101 reference).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was difficult to manufacture the packed column using the weak acidic cation exchanger which the weak acidic cation exchanger manufactured by the approach of the above-mentioned report has the trouble that the polybutadiene maleic acid covered on the silica gel front face tends to be missing from silica gel support in case a column is filled up, and had the stable ion exchange capacity. Furthermore, in liquid chromatography, by adding a special reagent called a pyridine -2 and 6-dicarboxylic acid to an eluate, it is adjusted and said that the selectivity of a univalent and divalent cation was troubled, and was as if.

[0005] The purpose of this invention does not need the eluate which was made to form in the front face of porosity support the polymer coat which carried out copolymerization bridge formation at high density, prevented lack of a weak acidic cation-exchange constituent, and added the pyridine -2 and a special reagent like 6-dicarboxylic acid, but is about univalent and a divalent cation to provide coincidence with a disengageable weak acidic cation exchanger.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that said trouble could be canceled by making the front face of porosity support cover the weak acidic cation exchanger constituent which consists of a copolymerization bridge formation object of unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid diene MOMA copolymer, and a vinyl compound to high density, as a result of advancing research wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0007] That is, this invention is in the weak acidic cation exchanger which has covered the weak acidic cation-exchange constituent which changes from the copolymerization bridge formation object of unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid diene monomer copolymer, and a vinyl compound to the front face of porosity support. Moreover, this invention is the aforementioned weak acidic cation exchanger, and the vinyl compound which is the component is in the weak acidic cation exchanger which has the hydrophobic group chosen from the group which consists of a with a carbon numbers of three or more alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical.

[0008] This invention is explained in full detail below. The weakly acidic cation exchange resin of this invention is obtained by the following approach. Porosity support is added and homogeneity is made to suspend, after first dissolving unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid diene monomer copolymer, one or more sorts of vinyl compounds, and a radical polymerization initiator by organic solvents, such as a methanol or an acetone. And the coat which carries out vacuum concentration by a rotary evaporator etc., and serves as a weak acidic cation-exchange constituent at a porosity carrier surface is formed. Next, after it puts the above-mentioned porosity support coat formation object which carried out vacuum concentration into the inside of the container which can be heated, for example, a vacuum drier, and inert gas, for example, nitrogen gas, permutes, the weak acidic cation exchanger of the invention in this application can be manufactured by heat-treating.

[0009] In the weak acidic cation exchanger of the invention in this application, a maleic anhydride, a maleic acid, a fumaric acid, itaconic acid anhydride, an itaconic acid, an acrylic acid, etc. are mentioned as unsaturated carboxylic acid to be used.

[0010] Moreover, as an unsaturated-carboxylic-acid diene monomer copolymer, the copolymer of the above-mentioned unsaturated carboxylic acid and the diene monomer chosen from the butadiene, the isoprene, the chloroprene, etc. is used. The mole ratio at the time of carrying out the polymerization of these has the desirable thing of the range of 90/10 to 30/70 at unsaturated carboxylic acid / diene monomer.

[0011] The aforementioned unsaturated carboxylic acid and an unsaturated-carboxylic-acid diene monomer copolymer may use either independently, and may use it combining both. However, the 50 sections are required for these total amounts from the five sections to the porosity support 100 section. It is the range of 15 to the 40 sections preferably.

[0012] In the weak acidic cation exchanger of the invention in this application, although there are a polyvinyl compound and a mono-vinyl compound as a vinyl compound, a polyvinyl compound may be used independently and may be used together with a mono-vinyl compound.

[0013] As a polyvinyl compound, it is polybutadiene (in the range of 300 to 10000, molecular weight), for example. Average molecular weight preferably The thing of 1000 to 5000, pentaerythritol tetraacrylate, Diacrylate and dimethacrylate, such as trimethylolpropanetrimethacrylate, ethylene glycol, and a polyethylene glycol, A divinylbenzene, triallyl isocyanurate, a triaryl SHIANU rate, The oligomer (thing of the range of a dimer to the molecular weight 10000) of diallyl phthalate, triallyl trimellitate, glycerol dimethacrylate, and these polyvinyl compound etc. is mentioned.

[0014] Moreover, as a mono-vinyl compound, acrylic-acid alkyl ester (alkyl: thing beyond C3H7), alkyl methacrylate ester (alkyl: thing beyond C3H7), acrylic-acid cyclohexyl, methacrylic-acid benzyl, styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, ethyl vinylbenzene, dimethyl styrene, etc. are mentioned.

[0015] moreover, independent in the vinyl compound which has one or more hydrophobic groups chosen from the with a carbon numbers of three or more alkyl group, the aryl group, and the aralkyl radical, in order to give hydrophobicity to a weak acidic cation-exchange constituent — or more than one can be used.

[0016] Furthermore, that in which vinyl compounds, such as TORIKURORO vinylsilane and vinyl alkoxysilane, carried out the direct chemical bond to porosity support has the work which makes many weak acidic cation-exchange constituents to a porosity carrier surface support.

[0017] These vinyl compounds total at least one or more sorts to the porosity support 100 section, and its things are desirable 40 \*\*\*\*\* from the one section, and they are especially as good as 30 \*\*\*\*\* from the one section. In addition, acrylic-acid alkyl ester (thing beyond C4H9), acrylic-acid cyclohexyl, alkyl methacrylate ester (thing beyond C4H9), especially a vinyl aryl compound, etc. are desirable among vinyl compounds with a hydrophobic group.

[0018] As a radical polymerization initiator, peroxide system polymerization initiators, such as azobis system polymerization initiators, such as 2, 2, - azobisisobutyronitril and 2, 2, and - azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), and benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, are desirable, for example.

[0019] The polystyrene gel which is organic or porosity support is contained, and the silica gel which is inorganic porosity support as porosity support, an alumina, porous glass, the carbon granule of particle size, etc. are [ 1 micrometer to 30 micrometers, and pore size / the thing of the range of 3 to 50nm ] desirable.

[0020] In the above-mentioned manufacture approach, heating temperature can make desirably 200 degrees C of heat-treatment conditions 150 to 180 degrees C from 100 degrees C, and heating time can cover enough vinyl copolymerization bridge formation constituents to high density at a porosity carrier surface by considering as the range of 3 to 7 hours desirably from 2 hours for 10 hours.

[0021]

[Example] Below a typical example is shown and the invention in this application is explained to it still more concretely. In addition, these are the mere instantiation for explanation and it cannot be overemphasized that this invention is not what is restricted to these in any way.

[0022] JIKYU mill peroxide 0.16g was mixed with 4.0g (the mole ratio of a butadiene/maleic acid may be 1/1 hereafter.) of example 1 polybutadiene maleic acids in the 300ml eggplant mold flask as a vinyl compound as triallyl isocyanurate 0.5g and vinyltoluene 0.5g, and a polymerization initiator, methanol 150ml was added, and it dissolved completely. Subsequently, after adding silica gel 10g of the particle size of 5 micrometers, 10nm of pore size, and surface area of 350m<sup>2</sup>/g and making homogeneity suspend, it condensed making it rotate by 45 degrees C and 650mmHg using a rotary evaporator, and the coat was formed in the silica gel front face. After the silica gel in which the coat was formed moved only the sieve part opium poppy and the powder part into the vacuum drier using the sieve made from stainless steel of 200 meshes and made them nitrogen-gas-atmosphere mind, it was heated at 180 degrees C for 4 hours, and manufactured the weak acidic cation exchanger.

[0023] After the methanol washed the obtained weak acidic cation exchanger, the separation column for liquid chromatography was filled up and the sample was separated using the 2 kinds of eluates, i.e., eluate A:7.5mM, citric acid / 0.75mM pyridine -2, 6-dicarboxylic acid water solution, and the eluate B:3mM nitric-acid water solution. The measured sample did 30microl impregnation of this with the mixed solution of the concentration of Li+:2 mg/l, Na+:10 mg/l, NH4+:10 mg/l, K+:20 mg/l, Mg2+:10 mg/l, and calcium2+:20 mg/l. The conductivity detector was used for detection.

[0024] The chromatogram obtained by Eluate B was shown in drawing 1 . For Na+ and a peak 3, in drawing 1 , NH4+ and a peak 4 are [ a peak 1 / Li+ and a peak 2 / Mg2+ and the peak 6 of K+ and a peak 5 ] calcium2+. Moreover, in order to show a separation condition, the value of k' ratio of each ion was shown in Table 1. Thus, separation of coincidence was possible for the univalent and divalent cation good with sufficient separation width of face. In addition, it was 1.53 meq/g when the ion exchange capacity of this weak acidic cation exchanger was measured with alkalimetry.

[0025] The liquid chromatograph conditions are as follows.

The rate of flow of an eluate: 0.8 ml/min column temperature : 40-degree-C conductivity detector : (trade name: shodex CD-4, Showa Denko K.K. make)

Conductivity :25microS/cmFS [0026] 4.0g of example of comparison 1 polybutadiene maleic acids and JIKYU mill peroxide 0.16g were mixed in the 300ml eggplant mold flask, methanol 150ml was added, and it dissolved completely. Next, after adding silica gel 10g of the particle size of 5 micrometers, 10nm of pore size, and surface area of 350m<sup>2</sup>/g and making homogeneity suspend, it condensed making it rotate by 45 degrees C and 650mmHg using a rotary evaporator, and the coat was formed in the silica gel front face. After the silica gel in which the coat was formed moved only the sieve part opium poppy and the powder part into the vacuum drier using the sieve made from stainless steel of 200 meshes and made them nitrogen-gas-atmosphere mind, it was heated at 180 degrees C for 4 hours, and manufactured the weak acidic cation exchanger.

[0027] The same sample was measured on the same approach as an example 1, and conditions using the obtained weak acidic cation exchanger. The obtained chromatogram was shown in drawing 2 . In drawing 2 , a peak shows the same matter as an example 1 respectively. Moreover, in order to show a separation condition, the value of k' ratio of each ion was shown in Table 1. Thus, the univalent cation was eluted by narrow separation width of face, and the divalent cation was behind [ it ] in it long, and it was eluted. In addition, it was 1.21 meq/g when the ion exchange capacity of this weak acidic cation exchanger was measured by the same approach as an example 1.

[0028]  
[Table 1]

	溶離液	k・比 (Li <sup>+</sup> を1として)						イオン交換 容量 meq/g
		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
実施例 1)	A	1	1.55	1.93	2.89	4.61	3.79	1.53
	B	1	1.67	2.08	2.98	3.93	5.24	
比較例 1)	A	1	1.34	1.54	1.91	5.01	3.66	1.21
	B	1	1.44	1.73	2.24	4.45	5.55	

[0029] It is shown that the polybutadiene maleic acid whose ion exchange capacity is the parent of a carboxy group greatly carried out copolymerization bridge formation at high density compared with the example 1 of a comparison, and the weak acidic cation exchanger of an example 1 has covered the silica gel front face from the result of Table 1. Moreover, the separation width of face of a cation univalent [ Eluates / A and B ] in an example 1 has spread, and sufficient separation is performed.

Furthermore, comparing a divalent cation relatively [ condition / of a univalent cation / separation ] compared with the example 1 of a comparison, and being early eluted regardless of Eluates A and B was checked. Thus, in the weak acidic cation exchanger of the above-mentioned report which is not so, it was proved to be what introduced the hydrophobic group into the weak acidic cation-exchange constituent that a big difference was in an ion-exchange operation. Drawing 1 and drawing 2 are the chromatograms which measured 3mM nitric-acid water solution as an eluate using the weak acidic cation exchanger respectively manufactured in the example 1 and the example 1 of a comparison, and the above-mentioned thing can judge them clearly.

[0030] 2, 2, and - azobisisobutyronitril 0.25g were mixed with 1.5g of example 2 maleic anhydrides, and 1.0g of liquid polybutadiene of a mean molecular weight 3000 in the 300ml eggplant mold flask as trimethylolpropanetrimethacrylate 1.0g and vinyltoluene 0.3g, and a polymerization initiator as a vinyl compound, the 150ml acetone was added, and it dissolved completely. Next, after adding 10g of silica gels of 25 micrometers, 50nm of pore size, and surface area of 35m<sup>2</sup>/g from the particle size of 15 micrometers and making homogeneity suspend, the coat was formed in concentration and a silica gel front face by 45 degrees C and 650mmHg using the rotary evaporator.

[0031] After it carried out the sieve division of the silica gel in which the coat was formed, using the sieve made from stainless steel of 200 meshes, and it moved only the powder part into the vacuum drier and made it nitrogen-gas-atmosphere mind, it was heated at 150 degrees C for 7 hours. 100ml of sodium bicarbonate water solutions of 0.2M which contain 20% of methanol after cooling was added to the room temperature, it processed at 50 degrees C for 3 hours, and the acid anhydride was hydrolyzed. And it moved on the glass filter of 4G, and suction filtration was carried out. After washing in cold water, 100ml of hydrochloric-acid water solutions of 0.5 conventions washed. Next, 150ml water and a 150ml methanol washed, and the weak acidic cation exchanger was manufactured.

[0032] In this way, after \*\*\*\*(ing) the obtained weak acidic cation exchanger with potassium-bromide powder and considering as a tablet with a tablet molding vessel, when the spectrum was measured and analyzed using simple FT-IR, it became clear that 87% is hydrolyzed by the carboxy group from the peak intensity ratio of the absorption band of the carbonyl of the acid anhydride of the 1780cm<sup>-1</sup> neighborhood and the absorption band of the carbonyl of the carboxy of the 1700cm<sup>-1</sup> neighborhood.

[0033] Moreover, the column was filled up with the obtained weak acidic cation exchanger, and the same sample was measured on the same liquid chromatography conditions as an example 1 by making 3mM nitric-acid water solution into an eluate. this result — k' of each ion — for 1.30 and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1.54 and K<sup>+</sup> were [ Na<sup>+</sup> / 2.37 and calcium<sup>2+</sup> of 1.80 and Mg<sup>2+</sup> ] 3.17, when the ratio showed and k' of Li<sup>+</sup> was set to 1. Thus, it was possible for elution to have been rash in a divalent cation and to have divided a univalent and divalent cation into coincidence. Moreover, it was 1.25 meq/g when ion exchange capacity was measured by the same approach as an example 1.

[0034] Lauroyl peroxide 0.3g was mixed with pentaerythritol tetraacrylate 1.0g and styrene 2.0g in the 300ml eggplant mold flask as a polymerization initiator as a vinyl compound with 1.0g of example 3 polybutadiene maleic acids, and 1.0g of itaconic acid anhydride, the 150ml methanol was added, and it dissolved completely. Subsequently, after adding 10g of silica gels of the particle size of 5 micrometers, 5nm of pore size, and surface area of 450m<sup>2</sup>/g and making homogeneity suspend, the coat was formed in concentration and a silica gel front face by 45 degrees C and 650mmHg using the rotary evaporator, and the weak acidic cation exchanger was manufactured.

[0035] Like the example 2, when spectrum analysis according this weak acidic cation exchanger to simple FT-IR was carried out, the ratio of a carboxy group was 91%. Moreover, the column was filled up with this weak acidic cation exchanger, and the same sample was measured on the same liquid chromatography conditions as an example 1 by making 3mM nitric-acid water solution into an eluate. consequently, k' of each ion — for 1.32 and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1.53 and K<sup>+</sup> was [ Na<sup>+</sup> / 2.32 and calcium<sup>2+</sup> of 1.85 and Mg<sup>2+</sup> ] 3.23 when a ratio set k' of Li<sup>+</sup> to 1. Thus, it was possible for elution to have been rash in a divalent cation and to have divided a univalent and divalent cation into coincidence. Moreover, it was 1.22 meq/g when ion exchange capacity was measured by the same approach as an example 1.

[0036] Benzoyl peroxide 0.15g was mixed with 1.75g of example 4 polybutadiene maleic acids in the 300ml eggplant mold flask as a vinyl compound as poly allyl compound phthalate (thing of mean molecular weight 1000) 0.25g and octyl acrylate 0.25g, and a polymerization initiator, the 100ml methanol was added, and it dissolved completely. Next, after adding styrene / 5.0g of divinylbenzene gels of 5 micrometers of mean diameters, and 40nm of average pore size used for gel permeation GURAFI and making homogeneity suspend, it condensed making it rotate by 45 degrees C and 650mmHg using a rotary evaporator, and the coat was formed in styrene / divinylbenzene gel front face. Next, after it carried out the sieve division of the styrene / the

divinylbenzene gel in which the coat was formed, using the sieve made from stainless steel of 200 meshes, and it moved only the powder part into the vacuum drier and made it nitrogen-gas-atmosphere mind, it was heated at 150 degrees C for 6 hours, and manufactured the weak acidic cation-exchange constituent.

[0037] In this way, the column was filled up with the obtained weak acidic cation exchanger, and the same sample was measured on the same liquid chromatography conditions as an example 1 by making 3mM nitric-acid water solution into an eluate. consequently,  $k'$  of each ion -- for 1.38 and  $\text{NH}_4^+$ , 1.60 and  $\text{K}^+$  were [  $\text{Na}^+ / 2.63$  and calcium $^{2+}$  of 1.92 and  $\text{Mg}^{2+}$  ] 3.99 when a ratio set  $k'$  of  $\text{Li}^+$  to 1. Thus, it was possible for elution to have been rash in a divalent cation and to have divided a univalent and divalent cation into coincidence. Moreover, it was 1.40 meq/g when ion exchange capacity was measured by the same approach as an example 1.

[0038] For the 100ml Erlenmeyer flask, 70ml toluene was added and silica gel 8.0g used in the example 5 example 1 was fully familiarized. Next, after adding 4ml vinyl trichlorosilane and a 1.5ml pyridine and sometimes stirring, overnight neglect was carried out and vinyl silanizing was carried out. This silanizing reaction mixture carried out suction filtration with the sintered glass filter of 4G, and carried out reduced pressure drying at the room temperature after washing with 100ml toluene and a 100ml methanol. Carbon was 4.24% when elemental analysis of this silica gel that carried out vinyl silanizing was carried out. The weak acidic cation exchanger was manufactured on the scale of the half of an example 1 using this silica gel that silanized.

[0039] the result of having filled up the column and having measured the same sample on the same liquid chromatography conditions as an example 1 by making 3mM nitric-acid water solution into an eluate after the methanol washed the obtained weak acidic cation exchanger --  $k'$  of each ion -- for 1.75 and  $\text{NH}_4^+$ , 2.19 and  $\text{K}^+$  were [  $\text{Na}^+ / 3.99$  and calcium $^{2+}$  of 3.13 and  $\text{Mg}^{2+}$  ] 5.28 when a ratio set  $k'$  of  $\text{Li}^+$  to 1. Thus, it was possible for elution to have been rash in a divalent cation and to have divided a univalent and divalent cation into coincidence. Moreover, it was 1.59 meq/g when ion exchange capacity was measured by the same approach as an example 1.

[0040] The weak acidic cation exchanger was manufactured using the silica gel which was compounded in the example 6 example 5 and which carried out vinyl silanizing on the scale of 1 of the half a sum of the example 1 of a comparison. When ion exchange capacity was measured by the same approach as an example 1, it is 1.51 meq/g and it was proved by carrying out vinyl silanizing of the silica gel that many unsaturated carboxylic acid etc. could be covered with a porosity carrier surface.

[0041] 2.0g of example 7 polybutadiene maleic acids and benzoyl peroxide 0.10g were mixed in the 300ml eggplant mold flask, the 100ml methanol was added, and it dissolved completely. Next, after adding 5.0g of silica gels used in the example 1 and making homogeneity suspend, it condensed making it rotate by 45 degrees C and 650mmHg using a rotary evaporator, and the coat was formed in the silica gel front face.

[0042] Subsequently, 0.25g of butyl acrylate was respectively taken [ as one example of a vinyl compound which has the alkyl group of a carbon number 2 in a 100ml beaker ] as one example of propylacrylate and the vinyl compound which similarly has the alkyl group of a carbon number 4 as one example of ethyl acrylate and the vinyl compound which similarly has the alkyl group of a carbon number 3. Subsequently, it measured 0.25g of trimethylolpropanetrimethacrylate at a time to each, dissolved in the pentane of 50ml of picking, and added to the coat formation silica gel prepared three pieces. This was attached in the rotary evaporator, and after carrying out rotation stirring, vacuum concentration was carried out at the room temperature. Moreover, the stearyl methacrylate whose carbon number is the vinyl compound which has the alkyl group of 18 was the same mixing ratio as three pieces the front, and it dissolved in the methanol together with a butadiene / maleic-acid copolymer, benzoyl peroxide, and trimethylolpropanetrimethacrylate, and it was covered to silica gel as mentioned above.

[0043] The sieve division of the silica gel which formed the coat of ion exchange resin respectively was carried out using the sieve made from stainless steel of 200 meshes, and it moved only the powder part into the vacuum drier. After nitrogen gas permuted air, it heated at 150 degrees C for 6 hours, and the weak acidic cation exchanger was manufactured.

[0044] After the methanol washed these weak acidic cation exchangers, the column was filled up with them and they measured the same sample on the same liquid chromatography conditions as an example 1 by making 3mM nitric-acid water solution into an eluate. The result was shown in Table 2.

[0045] From Table 2, an ethyl group is presumed to be what most hydrophobic effectiveness does not have, judging from the behavior of the divalent cation of  $k'$  ratio. Moreover, effectiveness began to show up and, as for some propyl groups, the effectiveness of hydrophobic group sufficient in butyl and a stearyl radical was checked. In addition, ion exchange capacity shows the stable value, and bridge formation by trimethylolpropanetrimethacrylate comes out enough, and it shows a certain thing.

[0046]

[Table 2]

ビニル 化合物の 種類	k'比 (Li <sup>+</sup> を1として)						イオン交換 容量 meq/g
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
C <sub>2</sub> Ac	1.00	1.57	1.93	2.85	5.87	7.27	1.50
C <sub>3</sub> Ac	1.00	1.53	1.87	2.77	4.47	5.80	1.48
C <sub>4</sub> Ac	1.00	1.60	1.97	2.97	4.07	5.13	1.51
C <sub>18</sub> MA	1.00	1.52	1.90	2.73	3.93	4.93	1.48

注) C<sub>2</sub>Ac : エチルアクリレート

C<sub>4</sub>Ac : ブチルアクリレート

C<sub>3</sub>Ac : プロピルアクリレート

C<sub>18</sub>MA : ステアリルメタクリレート

[Effect of the Invention] Since the weak acidic cation exchanger of the invention in this application is using the polyvinyl

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-96184

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 39/08		8017-4G		
39/16		8017-4G		
C 0 8 F 220/18	MMA	7242-4J		
220/28	MMV	7242-4J		
// G 0 1 N 30/48	C	8506-2J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-255389	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成3年(1991)10月2日	(72)発明者	徳田 俊夫 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
		(72)発明者	石黒 進 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
		(72)発明者	長沢 光雄 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 寺田 實

(54)【発明の名称】 弱酸性陽イオン交換体

(57)【要約】

【構成】不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体と、炭素数3以上のアルキル基、アリール基、アラルキル基よりなる群から選ばれた疎水基を有するビニル化合物とを、重合開始剤と共にメタノール等の溶媒に溶解し、これにシリカゲル等の多孔質担体を加えて濃縮後反応させ、多孔質担体の表面に共重合架橋体が高密度に被覆した弱酸性陽イオン交換体を得る。

【効果】ポリビニル化合物を架橋剤として使用することにより、多孔質担体から弱酸性陽イオン交換体が欠落するのを防止する。また、疎水基を導入することにより2価陽イオンの溶出を早め、1価と2価の陽イオンの超微量同時分析を可能とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性担体の表面に不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体とビニル化合物との共重合架橋体から成る弱酸性陽イオン交換組成物を被覆していることを特徴とする弱酸性陽イオン交換体。

【請求項2】 ビニル化合物が、炭素数3以上のアルキル基、アリール基、アラルキル基よりなる群から選ばれた疎水基を有することを特徴とする請求項1記載の弱酸性陽イオン交換体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、弱酸性陽イオン交換体に関し、特に分離カラムに充填して1価と2価の陽イオンを同時に測定することが可能な液体クロマトグラフィーに利用される弱酸性陽イオン交換体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、1価および2価の陽イオンを測定する液体クロマトグラフィーは、ポリマーゲルにスルホン基を導入したり、シリカゲルにプロピルスルホン基を化学結合させた強酸性陽イオン交換体が広く用いられてきた。しかしながら、これらの強酸性イオン交換体では、1価と2価の陽イオンを同時に測定することは溶液条件が全く異なるため不可能であった。なお、このことは日本分析化学会が編集した高速液体クロマトグラフィーハンドブック等の成書から明らかである。

【0003】近年、この問題を解決した弱酸性陽イオン交換体として、粒径5 $\mu$ m、細孔径10nm、表面積380m<sup>2</sup>/gのシリカゲル表面に、4%のジキシルパーオキサイドを含むポリブタジエンマレイン酸（モル比1対1）の被膜を形成した後、180℃で4時間加熱して製造した弱酸性陽イオン交換体が発表された（Chromatographia, Vol.23, No.7, P465-472参照）。この弱酸性陽イオン交換体を使った液体クロマトグラフィーで、弱酸である有機酸を溶離液として1価と2価の陽イオンを同時に測定していたが、さらにこの方法を改善する工夫として、同じ陽イオン交換体を用いて液体クロマトグラフィーを行う際に、溶離液中にビリジン-2,6-ジカルボン酸を添加し、2価陽イオンとの錯塩を形成させることにより2価陽イオンの保持容量比（以下、 $k'$ で示す。）を選択的に減少させ測定時間を短くする方法が発表された（Am. Lab. (Fairfield Conn.) Vol.21, No.5, P92-101参照）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の報文の方法で製造した弱酸性陽イオン交換体はカラムに充填する際に、シリカゲル表面に被覆したポリブタジエンマレイン酸がシリカゲル担体から欠落し易いという問題点があり、安定したイオン交換容量を持った弱酸性陽イオン交換体を用いた充填カラムを製造することが困難

であった。さらに、液体クロマトグラフィーにおいて、ビリジン-2,6-ジカルボン酸という特殊な試薬を溶離液に添加することによって1価と2価の陽イオンの選択性を調節しているという煩わしさもあった。

【0005】本発明の目的は、多孔質担体の表面に高密度に共重合架橋したポリマー被膜を形成させて弱酸性陽イオン交換組成物の欠落を防止し、かつ、ビリジン-2,6-ジカルボン酸のような特殊な試薬を添加した溶離液を必要とせず、1価および2価陽イオンを同時に分離可能な弱酸性陽イオン交換体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を進めた結果、不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体とビニル化合物との共重合架橋体からなる弱酸性陽イオン交換体組成物を多孔質担体の表面に高密度に被覆させることにより、前記問題点を解消し得ることを見出した。

【0007】即ち、本発明は多孔質担体の表面に不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体とビニル化合物との共重合架橋体から成る弱酸性陽イオン交換組成物を被覆している弱酸性陽イオン交換体にある。また、本発明は前記の弱酸性陽イオン交換体であって、その構成要素であるビニル化合物は、炭素数3以上のアルキル基、アリール基、アラルキル基よりなる群から選ばれた疎水基を有する弱酸性陽イオン交換体にある。

【0008】以下に本発明を詳説する。本発明の弱酸性陽イオン交換樹脂は次の方法で得られる。まず不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体と1種以上のビニル化合物とラジカル重合開始剤とをメタノールあるいはアセトン等の有機溶剤で溶解した後、多孔質担体を加えて均一に懸濁させる。そして、ロータリーエバポレーターなどで減圧濃縮して多孔質担体表面に弱酸性陽イオン交換組成物となる被膜を形成する。次に、加熱可能な容器中、例えば減圧乾燥器に前述の減圧濃縮した多孔質担体被膜形成物を入れ、不活性ガス、例えば窒素ガスで置換した後、加熱処理することによって本願発明の弱酸性陽イオン交換体を製造することができる。

【0009】本願発明の弱酸性陽イオン交換体において、用いる不飽和カルボン酸としては例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アクリル酸等が挙げられる。

【0010】また、不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体としては、前述の不飽和カルボン酸とブタジエン、イソプレン、クロロプレン等から選ばれたジエンモノマーとの共重合体を用いられる。これらを重合する際のモル比は、不飽和カルボン酸／ジエンモノマーで90／10から30／70の範囲のものが望ましい。



【0011】前記の不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体はどちらか一方を単独で用いても良く、また、両方を組み合わせて用いても良い。但し、これらの総量は多孔質担体100部に対して5部から50部が必要である。好ましくは15部から40部の範囲である。

【0012】本願発明の弱酸性陽イオン交換体において、ビニル化合物としてはポリビニル化合物とモノビニル化合物があるが、ポリビニル化合物は単独で用いても良く、またモノビニル化合物と併用しても良い。

【0013】ポリビニル化合物としては、例えばポリブタジエン（分子量が300から10000の範囲のもの、好ましくは平均分子量が1000から5000のもの）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールやポリエチレングリコールなどのジアクリレートおよびジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアルキルフタレート、トリアリルトリメリテート、グリセロールジメタクリレートおよびこれらポリビニル化合物のオリゴマー（2量体から分子量10000の範囲のもの）等が挙げられる。

【0014】また、モノビニル化合物としては、アクリル酸アルキルエステル（アルキル： $C_2H_5$ 以上のもの）、メタクリル酸アルキルエステル（アルキル： $C_2H_5$ 以上のもの）、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジメチルスチレン等が挙げられる。

【0015】また、弱酸性陽イオン交換組成物に疎水性を付与するために、炭素数3以上のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれた1つ以上の疎水基を有するビニル化合物を単独または複数使用できる。

【0016】さらに、トリクロロビニルシラン、ビニルアルコキシシラン等ビニル化合物が多孔質担体に直接化学結合したものは弱酸性陽イオン交換組成物を多孔質担体表面に多く担持させる働きを持っている。

【0017】これらのビニル化合物は、多孔質担体100部に対して少なくとも1種以上を合計して1部から40部加えることが望ましく、特に1部から30部加えると良い。なお、疎水基を持ったビニル化合物の内、アクリル酸アルキルエステル（ $C_2H_5$ 以上のもの）、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸アルキルエステル（ $C_2H_5$ 以上のもの）、ビニルアリール化合物などが特に好ましい。

【0018】ラジカル重合開始剤としては、例えば2,2-アゾビスイソブチロニトリルや2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾビス系重合開始剤や、ベンゾイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイドなどの過酸化物系重合開始剤が望ましい。

【0019】多孔質担体としては無機多孔質担体であるシリカゲル、アルミナ、ポーラスガラス、炭素粒等、または、有機多孔質担体であるポリスチレンゲル等が含まれ、粒径は1 $\mu$ mから30 $\mu$ m、細孔径は3nmから50nmの範囲のものが望ましい。

【0020】前述の製造方法において、加熱処理条件は、加熱温度が100 $^{\circ}$ Cから200 $^{\circ}$ C、望ましくは150 $^{\circ}$ Cから180 $^{\circ}$ Cとし、加熱時間は2時間から10時間、望ましくは3時間から7時間の範囲とすることにより充分なビニル共重合架橋組成物を多孔質担体表面に高密度に被覆することができる。

【0021】

【実施例】以下に、本願発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何ら制限されるものでないことはいうまでもない。

【0022】実施例1

ポリブタジエンマレイン酸（以下、ブタジエン/マレイン酸のモル比は1/1とする。）4.0gと、ビニル化合物としてトリアリルイソシアヌレート0.5gおよびビニルトルエン0.5gと、重合開始剤としてジキシルパーオキシサイド0.16gとを300mlの茄子型フラスコ中で混合し、メタノール150mlを加えて完全に溶解した。次いで、粒径5 $\mu$ m、細孔径10nm、表面積350 $m^2/g$ のシリカゲル10gを加え均一に懸濁させた後、ロータリーエバポレーターを用いて45 $^{\circ}$ C、650mmHgで回転させながら濃縮し、シリカゲル表面に被膜を形成した。被膜を形成したシリカゲルは200メッシュのステンレス製フルイを用いてフルイ分けし、粉末部分だけを減圧乾燥器中に移して窒素ガス雰囲気とした後180 $^{\circ}$ Cで4時間加熱して弱酸性陽イオン交換体を製造した。

【0023】得られた弱酸性陽イオン交換体をメタノールで洗浄した後、液体クロマトグラフィー用分離カラムに充填して2種類の溶離液、すなわち、溶離液A：7.5mMクエン酸/0.75mMピリジン-2, 6-ジカルボン酸水溶液と、溶離液B：3mM硝酸水溶液を用いて試料の分離を行った。測定した試料は、 $Li^+$ ：2mg/l、 $Na^+$ ：10mg/l、 $NH_4^+$ ：10mg/l、 $K^+$ ：20mg/l、 $Mg^{2+}$ ：10mg/l、 $Ca^{2+}$ ：20mg/lの濃度の混合溶液でこれを30 $\mu$ l注入した。検出には伝導度検出器を用いた。

【0024】溶離液Bで得られたクロマトグラムを図1に示した。図1に於いて、ピーク1は $Li^+$ 、ピーク2は $Na^+$ 、ピーク3は $NH_4^+$ 、ピーク4は $K^+$ 、ピーク5は $Mg^{2+}$ 、ピーク6は $Ca^{2+}$ である。また、分離状態を示すために各々のイオンの $k'$ 比の値を表1に示した。このように、1価と2価の陽イオンは十分な分離幅をもって良好に同時の分離が可能であった。なお、この弱酸性陽イオン交換体のイオン交換容量をアルカリ滴定によ

り測定したところ1.53 meq/gであった。

【0025】液体クロマトグラフ条件は次の通りである。

溶離液の流速：0.8 ml/min

カラム温度：40℃

伝導度検出器：（商品名：shodex CD-4、昭和電工（株）製）

伝導度：25  $\mu$ S/cmFS

【0026】比較例1

ポリブタジエンマレイン酸4.0gとジキュミルパーオキサイド0.16gとを300mlの茄子型フラスコ中で混合し、メタノール150mlを加えて完全に溶解した。次に、粒径5  $\mu$ m、細孔径10nm、表面積350 m<sup>2</sup>/gのシリカゲル10gを加え均一に懸濁させた後、ロータリーエバポレーターを用いて45℃、650 mmHgで回転させながら濃縮し、シリカゲル表面に被膜を形成した。被膜を形成したシリカゲルは200メック

\* シュのステンレス製フルイを用いてフルイ分けし、粉末部分だけを減圧乾燥器中に移して窒素ガス雰囲気とした後180℃で4時間加熱して弱酸性陽イオン交換体を製造した。

【0027】得られた弱酸性陽イオン交換体を用いて実施例1と同様な方法、条件で同一試料を測定した。得られたクロマトグラムを図2に示した。図2に於いて、ピークは各々実施例1と同一の物質を示す。また分離状態を示すために各々のイオンのk'比の値を表1に示した。このように、1価の陽イオンは狭い分離幅で溶出し、2価の陽イオンはそれより大幅に遅れて溶出した。なお、この弱酸性陽イオン交換体のイオン交換容量を実施例1と同様の方法で測定したところ、1.21 meq/gであった。

【0028】

【表1】

	溶離液	k'比 (Li <sup>+</sup> を1として)						イオン交換容量 meq/g
		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
実施例1)	A	1	1.55	1.93	2.89	4.61	3.79	1.53
	B	1	1.67	2.08	2.98	3.93	5.24	
比較例1)	A	1	1.34	1.54	1.91	5.01	3.66	1.21
	B	1	1.44	1.73	2.24	4.45	5.55	

【0029】表1の結果から、実施例1の弱酸性陽イオン交換体は比較例1に比べイオン交換容量が大きくカルボキシ基の母体であるポリブタジエンマレイン酸が高密度に共重合架橋してシリカゲル表面を覆っていることを示している。また、実施例1は溶離液A、Bとも1価の陽イオンの分離幅が広がっており、十分な分離が行われている。さらに、2価の陽イオンは比較例1に比べ1価の陽イオンの分離状態と相対的に比較して溶離液A、Bに関係なく早く溶出する事が確認された。このように、弱酸性陽イオン交換組成物に疎水基を導入したものと、そうでない前述の報文の弱酸性陽イオン交換体ではイオン交換作用に大きな差があることが証明された。図1と図2は、各々実施例1と比較例1で製造した弱酸性陽イオン交換体を用いて3mM硝酸水溶液を溶離液として測定したクロマトグラムであり、前述のことが一目瞭然に判断できる。

【0030】実施例2

無水マレイン酸1.5gと、平均分子量3000の液状ポリブタジエン1.0gと、ビニル化合物としてトリメチロールプロパントリメタクリレート1.0gおよびビニルトルエン0.3gと、重合開始剤として2,2,-アゾ

ビスイソブチロニトリル0.25gとを300mlの茄子型フラスコ中で混合し、150mlのアセトンを加えて完全に溶解した。次に、粒径15  $\mu$ mから25  $\mu$ m、細孔径50nm、表面積35 m<sup>2</sup>/gのシリカゲルを10g加えて均一に懸濁させた後、ロータリーエバポレーターを用いて45℃、650 mmHgで濃縮、シリカゲル表面に被膜を形成した。

【0031】被膜を形成したシリカゲルは200メッシュのステンレス製フルイを用いてフルイ分けして粉末部分だけを減圧乾燥器中に移し、窒素ガス雰囲気とした後、150℃で7時間加熱した。室温まで冷却後、20%のメタノールを含む0.2Mの重炭酸ナトリウム水溶液100mlを加え50℃で3時間処理し酸無水物を加水分解した。そして、4Gのガラスフィルター上に移し吸引ろ過した。水洗いした後、0.5規定の塩酸水溶液100mlで洗浄した。次に、150mlの水および、150mlのメタノールで洗浄して弱酸性陽イオン交換体を製造した。

【0032】こうして得られた弱酸性陽イオン交換体を臭化カリウム粉末と混砕し、錠剤成型器で錠剤とした後、簡易FT-IRを用いてスペクトルを測定して解析

したところ、 $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近の酸無水物のカルボニルの吸収バンドと $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近のカルボキシのカルボニルの吸収バンドのピーク強度比から87%がカルボキシ基に加水分解されていることが明らかになった。

【0033】また、得られた弱酸性陽イオン交換体をカラムに充填して3mM硝酸水溶液を溶離液として、実施例1と同様の液体クロマトグラフィー条件で同一試料を測定した。この結果を各イオンの $k'$ 比で示すと、 $\text{Li}^+$ の $k'$ を1とした時、 $\text{Na}^+$ は1.30、 $\text{NH}_4^+$ は1.54、 $\text{K}^+$ は1.80、 $\text{Mg}^{2+}$ は2.37、 $\text{Ca}^{2+}$ は3.17であった。このように、2価の陽イオンは溶出が早まり、1価と2価の陽イオンを同時に分離することが可能であった。また、実施例1と同様な方法でイオン交換容量を測定したところ、 $1.25\text{ meq/g}$ であった。

#### 【0034】実施例3

ポリブタジエンマレイン酸1.0gと無水イタコン酸1.0gと、ビニル化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレート1.0gおよびスチレン2.0gと、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド0.3gとを300mlの茄子型フラスコ中で混合し、150mlのメタノールを加えて完全に溶解した。次いで、粒径 $5\mu\text{m}$ 、細孔径 $5\text{ nm}$ 、表面積 $450\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカゲルを10g加え均一に懸濁させた後、ロータリーエバポレーターを用いて $45^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ mmHg}$ で濃縮、シリカゲル表面に被膜を形成し弱酸性陽イオン交換体を製造した。

【0035】この弱酸性陽イオン交換体を実施例2と同様、簡易FT-IRによるスペクトル解析をしたところカルボキシ基の比率は91%であった。また、この弱酸性陽イオン交換体をカラムに充填して3mM硝酸水溶液を溶離液として実施例1と同様の液体クロマトグラフィー条件で同一試料を測定した。その結果、各イオンの $k'$ 比は $\text{Li}^+$ の $k'$ を1とした時、 $\text{Na}^+$ は1.32、 $\text{NH}_4^+$ は1.53、 $\text{K}^+$ は1.85、 $\text{Mg}^{2+}$ は2.32、 $\text{Ca}^{2+}$ は3.23であった。このように、2価の陽イオンは溶出が早まり、1価と2価の陽イオンを同時に分離することが可能であった。また、実施例1と同様の方法でイオン交換容量を測定したところ、 $1.22\text{ meq/g}$ であった。

#### 【0036】実施例4

ポリブタジエンマレイン酸1.75gと、ビニル化合物としてポリアリルフタレート（平均分子量1000のもの）0.25gおよびオクチルアクリレート0.25gと、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.15gとを300mlの茄子型フラスコ中で混合し、100mlのメタノールを加え完全に溶解した。次に、ゲルパーミエーショングラフィーに用いる平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $40\text{ nm}$ のスチレン/ジビニルベンゼンゲルを5.0g加え均一に懸濁させた後、ロータリーエバポレーターを用いて $45^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ mmHg}$ で回転させ

がら濃縮しスチレン/ジビニルベンゼンゲル表面に被膜を形成した。次に、被膜を形成したスチレン/ジビニルベンゼンゲルは200メッシュのステンレス製フルイを用いてフルイ分けして粉末部分だけを減圧乾燥器中に移し、窒素ガス雰囲気とした後、 $150^\circ\text{C}$ で6時間加熱して弱酸性陽イオン交換組成物を製造した。

【0037】こうして得られた弱酸性陽イオン交換体をカラムに充填して3mM硝酸水溶液を溶離液として実施例1と同様の液体クロマトグラフィー条件で同一試料を測定した。その結果、各イオンの $k'$ 比は $\text{Li}^+$ の $k'$ を1とした時、 $\text{Na}^+$ は1.38、 $\text{NH}_4^+$ は1.60、 $\text{K}^+$ は1.92、 $\text{Mg}^{2+}$ は2.63、 $\text{Ca}^{2+}$ は3.99であった。このように、2価の陽イオンは溶出が早まり、1価と2価の陽イオンを同時に分離することが可能であった。また、実施例1と同様の方法でイオン交換容量を測定したところ、 $1.40\text{ meq/g}$ であった。

#### 【0038】実施例5

実施例1で用いたシリカゲル8.0gを100mlの三角フラスコにとり70mlのトルエンを加え充分になじませた。次に、4mlのビニルトリクロロシラン、1.5mlのピリジンを加え時々攪拌した後、一夜放置してビニルシリル化した。このシリル化反応液は4Gのガラス過器で吸引ろ過し100mlのトルエン、100mlのメタノールで洗浄の後、室温で減圧乾燥した。このビニルシリル化したシリカゲルを元素分析したところ炭素が4.24%であった。このシリル化したシリカゲルを用いて、実施例1の二分の一のスケールで弱酸性陽イオン交換体を製造した。

【0039】得られた弱酸性陽イオン交換体をメタノールで洗浄した後、カラムに充填して3mM硝酸水溶液を溶離液として実施例1と同様の液体クロマトグラフィー条件で同一試料を測定した結果、各イオンの $k'$ 比は $\text{Li}^+$ の $k'$ を1とした時、 $\text{Na}^+$ は1.75、 $\text{NH}_4^+$ は2.19、 $\text{K}^+$ は3.13、 $\text{Mg}^{2+}$ は3.99、 $\text{Ca}^{2+}$ は5.28であった。このように、2価の陽イオンは溶出が早まり、1価と2価の陽イオンを同時に分離することが可能であった。また、実施例1と同様の方法でイオン交換容量を測定したところ、 $1.59\text{ meq/g}$ であった。

#### 【0040】実施例6

実施例5で合成したビニルシリル化したシリカゲルを用いて、比較例1の五分の一のスケールで弱酸性陽イオン交換体を製造した。イオン交換容量を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $1.51\text{ meq/g}$ であり、シリカゲルをビニルシリル化することにより不飽和カルボン酸などを多孔質担体表面により多く被覆できることが実証された。

#### 【0041】実施例7

ポリブタジエンマレイン酸2.0gと、ベンゾイルパーオキサイド0.10gとを300mlの茄子型フラスコ中で混合し、100mlのメタノールを加え完全に溶解

した。次に、実施例1で使用したシリカゲルを5.0g 加え均一に懸濁させた後、ロータリーエバポレーターを用いて45℃、650mmHgで回転させながら濃縮しシリカゲル表面に被膜を形成した。

【0042】次いで100mlのビーカーに、炭素数2のアルキル基を有するビニル化合物の1例としてエチルアクリレート、同じく炭素数3のアルキル基を有するビニル化合物の1例としてプロピルアクリレート、また同じく炭素数4のアルキル基を有するビニル化合物の1例としてブチルアクリレートを各々0.25gとった。次いで各々にトリメチロールプロパントリメタクリレートを0.25gずつ量り取り50mlのペンタンに溶解し、3個用意した被膜形成シリカゲルに加えた。これを、ロータリーエバポレーターに取り付け、回転攪拌した後室温で減圧濃縮した。また、炭素数が18のアルキル基を有するビニル化合物であるステアリルメタクリレートは前3個と同一の混合比で、ブタジエン/マレイン酸共重合体、ベンゾイルパーオキサイド、トリメチロールプロパントリメタクリレートと一緒にメタノールに溶解して前述の様にシリカゲルに被覆した。

\*20

\*【0043】各々イオン交換樹脂の被膜を形成したシリカゲルは、200メッシュのステンレス製フルイを用いてフルイ分けして粉末部分だけを減圧乾燥器中に移した。窒素ガスで空気を置換した後、150℃で6時間加熱して弱酸性陽イオン交換体を製造した。

【0044】これらの弱酸性陽イオン交換体はメタノールで洗浄した後、カラムに充填して、3mM硝酸水溶液を溶離液として実施例1と同様の液体クロマトグラフィー条件で同一の試料を測定した。その結果を表2に示した。

【0045】表2から、エチル基は $k'$ 比の2価陽イオンの挙動から判断して、疎水性効果はほとんど無いものと推定される。また、プロピル基は多少効果が現れ始め、ブチル基、ステアリル基では充分な疎水基の効果が確認された。なお、イオン交換容量は安定した値を示しており、トリメチロールプロパントリメタクリレートによる架橋が充分であることを示している。

【0046】

【表2】

ビニル化合物の種類	$k'$ 比 ( $Li^+$ を1として)						イオン交換容量 meq/g
	$Li^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	
$C_2Ac$	1.00	1.57	1.93	2.85	5.87	7.27	1.50
$C_3Ac$	1.00	1.53	1.87	2.77	4.47	5.80	1.48
$C_4Ac$	1.00	1.60	1.97	2.97	4.07	5.13	1.51
$C_{18}MA$	1.00	1.52	1.90	2.73	3.93	4.93	1.48

注)  $C_2Ac$  : エチルアクリレート  
 $C_4Ac$  : ブチルアクリレート

$C_3Ac$  : プロピルアクリレート  
 $C_{18}MA$  : ステアリルメタクリレート

【発明の効果】本願発明の弱酸性陽イオン交換体はポリビニル化合物を架橋剤として使用しているので、共重合架橋体が多孔質担体表面を高密度に被覆することが可能である。そして、カラム充填時などに多孔質担体から弱酸性陽イオン交換組成物が欠落するのを抑制することができ、この結果、液体クロマトグラフィーにおいて、安定した充填カラムの製造が可能である。また、陽イオンを分離するのに充分なイオン交換容量を長期に渡って保持する効果がある。さらに、弱酸性陽イオン交換組成物に疎水基を導入することによって、2価陽イオンの溶出を選択的に早めることができる。

【0047】前述の2つの相乗効果で、液体クロマトグラフィーの際にビリジン-2,6-ジカルボン酸などの特殊な試薬を溶離液に添加しなくても、硝酸等の一般的な鉍酸を溶離液として使用することが可能となった。従っ

て、現在、溶離液の関係でノンサブレッサー型イオンクロマトグラフィーに限定されていた利用範囲がサブレッサー型イオンクロマトグラフィーにも拡大され、1価、2価陽イオンの超微量同時分析が可能になると期待できる。

40 【図面の簡単な説明】

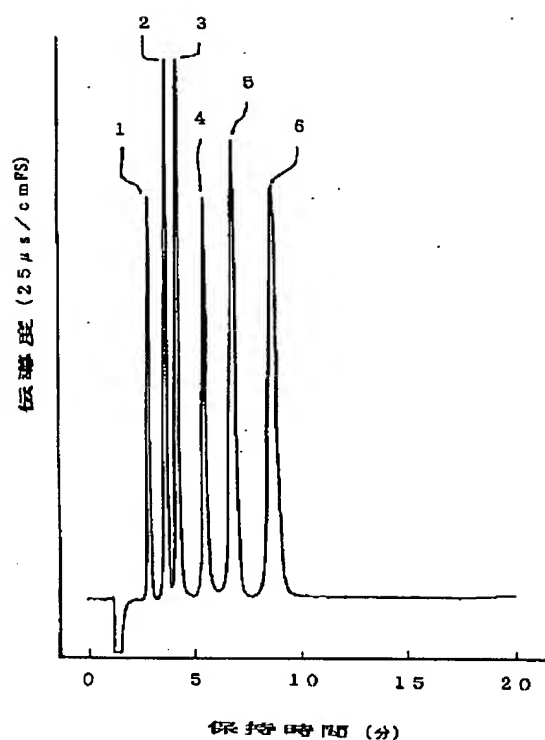
【図1】実施例1の結果を示すクロマトグラムである。

【図2】比較例1の結果を示すクロマトグラムである。

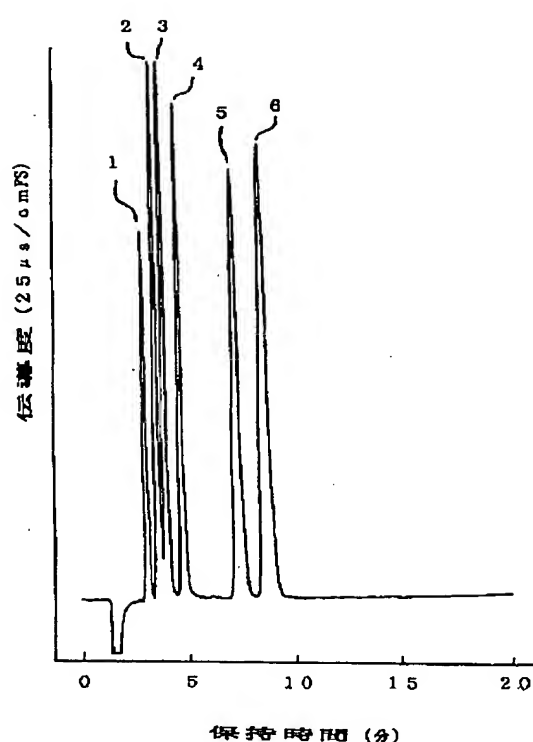
【符号の説明】

- 1  $Li^+$ のピーク
- 2  $Na^+$ のピーク
- 3  $NH_4^+$ のピーク
- 4  $K^+$ のピーク
- 5  $Mg^{2+}$ のピーク
- 6  $Ca^{2+}$ のピーク

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年2月20日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】以下に本発明を詳説する。本発明の弱酸性陽イオン交換体は次の方法で得られる。まず不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体と1種以上のビニル化合物とラジカル重合開始剤とをメタノールあるいはアセトン等の有機溶剤で溶解した後、多孔質担体を加えて均一に懸濁させる。そして、ロータリーエバポレーターなどで減圧濃縮して多孔質担体表面に弱酸性陽イオン交換組成物となる被膜を形成する。次に、加熱可能な容器中、例えば減圧乾燥器に前述の減圧濃縮した多孔質担体被膜形成物を入れ、不活性ガス、例えば窒素ガスで置換した後、加熱処理することによって本願発明の弱酸性陽イオン交換体を製造することができる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】前述の製造方法において、加熱処理条件は、加熱温度が100℃から250℃、望ましくは150℃から230℃とし、加熱時間は2時間から10時間、望ましくは3時間から7時間の範囲とすることにより充分なビニル共重合架橋組成物を多孔質担体表面に高密度に被覆することができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】表1の結果から、実施例1の弱酸性陽イオン交換体は比較例1に比べイオン交換容量が大きくカルボキシ基の母体であるポリブタジエンマレイン酸が高密度に共重合架橋してシリカゲル表面を覆っていることを示している。また、実施例1は溶離液A、Bとも1価の陽イオンの分離幅が広がっており、充分な分離が行われている。さらに、2価の陽イオンは比較例1に比べ1価の陽イオンの分離状態と相対的に比較して溶離液A、Bに関係なく早く溶出する事が確認された。このよう

に、弱酸性陽イオン交換組成物に疎水基を導入したものと、そうでない前述の報文の弱酸性陽イオン交換体ではイオン交換作用に大きな差があることが証明された。図1と図2は、各々実施例1と比較例1で製造した弱酸性\*

\*陽イオン交換体を用いて3 mM硝酸水溶液を溶離液として測定したクロマトグラムであり、前述のことが一目瞭然に判断できる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 1 N 30/48

識別記号

庁内整理番号

P 8506-2J

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)7月6日

【公開番号】特開平5-96184

【公開日】平成5年(1993)4月20日

【年通号数】公開特許公報5-962

【出願番号】特願平3-255389

【国際特許分類第6版】

B01J 39/08

39/16

C08F 220/18 MMA

220/28 MM

// G01N 30/48

【F I】

B01J 39/08

39/16

C08F 220/18 MMA

220/28 MM

G01N 30/48 C

P

【手続補正書】

【提出日】平成4年2月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】以下に本発明を詳説する。本発明の弱酸性陽イオン交換体は次の方法で得られる。まず不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体と1種以上のビニル化合物とラジカル重合開始剤とをメタノールあるいはアセトン等の有機溶剤で溶解した後、多孔質担体を加えて均一に懸濁させる。そして、ロータリーエバポレーターなどで減圧濃縮して多孔質担体表面に弱酸性陽イオン交換組成物となる被膜を形成する。次に、加熱可能な容器中、例えば減圧乾燥器に前述の減圧濃縮した多孔質担体被膜形成物を入れ、不活性ガス、例えば窒素ガスで置換した後、加熱処理することによって本願発明の弱酸性陽イオン交換体を製造することができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】前述の製造方法において、加熱処理条件は、加熱温度が100℃から250℃、望ましくは15

0℃から230℃とし、加熱時間は2時間から10時間、望ましくは3時間から7時間の範囲とすることにより充分なビニル共重合架橋組成物を多孔質担体表面に高密度に被覆することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】表1の結果から、実施例1の弱酸性陽イオン交換体は比較例1に比べイオン交換容量が大きくカルボキシル基の母体であるポリブタジエンマレイン酸が高密度に共重合架橋してシリカゲル表面を覆っていることを示している。また、実施例1は溶離液A、Bとも1価の陽イオンの分離幅が広がっており、充分な分離が行われている。さらに、2価の陽イオンは比較例1に比べ1価の陽イオンの分離状態と相対的に比較して溶離液A、Bに関係なく早く溶出する事が確認された。このように、弱酸性陽イオン交換組成物に疎水基を導入したものと、そうでない前述の報文の弱酸性陽イオン交換体ではイオン交換作用に大きな差があることが証明された。図1と図2は、各々実施例1と比較例1で製造した弱酸性陽イオン交換体を用いて3mM硝酸水溶液を溶離液として測定したクロマトグラムであり、前述のことが一目瞭然に判断できる。

【ブルーフの要否】 要

【手続補正書】

【提出日】平成10年4月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性担体の表面に不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体とビニル化合物との共重合架橋体から成る弱酸性陽イオン交換組成物を被覆していることを特徴とする弱酸性陽イオン交換体。

【請求項2】 ビニル化合物が、炭素数3以上のアルキル基、アリール基、アラルキル基よりなる群から選ばれた疎水基を有することを特徴とする請求項1記載の弱酸性陽イオン交換体。

【請求項3】 多孔性担体がビニルシリル化したシリカゲルである請求項1に記載の弱酸性陽イオン交換体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を進めた結果、不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸ジエンモノマー共重合体とビニル化合物との共重合架橋体からなる弱酸性陽イオン交換体組成物を多孔質担体の表面に高密度に被覆させることにより、前記問題点を解消し得ることを

見い出した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】ラジカル重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルや2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾビス系重合開始剤や、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの過酸化系重合開始剤が望ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】実施例2

無水マレイン酸1.5gと、ビニル化合物として平均分子量3000の液状ポリブタジエン1.0g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1.0gおよびビニルトルエン0.3gと、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.25gとを300mlの茄子型フラスコ中で混合し、150mlのアセトンを加え完全に溶解した。次に、粒径15μmから25μm、細孔径50nm、表面積35m<sup>2</sup>/gのシリカゲルを10g加えて均一に懸濁させた後、ロータリーエバポレーターを用いて45℃、650mmHgで濃縮、シリカゲル表面に被膜を形成した。